

# BEST AVAILABLE COPY



Eur pâisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 124 815

A2

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 84104534.7

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 11 D 3/00

(22) Anmeldetag: 21.04.84

C 11 D 1/72, C 23 G 5/00

BEST AVAILABLE COPY

(30) Priorität: 02.05.83 DE 3315951

(72) Erfinder: Geke, Jürgen, Dr.  
Stoffeler Damm 108  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
14.11.84 Patentblatt 84/46

(72) Erfinder: Germescheid, Hans-Günther, Dr.  
Dachsring 12  
D-4033 Hösel(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(72) Erfinder: Lüdecke, Werner  
Naheweg 17  
D-4006 Erkrath 2(DE)

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Piorr, Robert, Dr.  
Kieselei 12  
D-4030 Ratingen(DE)

(72) Erfinder: Schmid, Karl, Dr.  
Stifterstrasse 10  
D-4020 Mettmann(DE)

(72) Erfinder: Rossmann, Christian  
Kolpingstrasse 3  
D-4018 Langenfeld(DE)

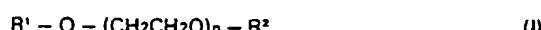
(72) Erfinder: Baumann, Horst, Dr.  
Vogelwarte 17  
D-5653 Leichlingen(DE)

(72) Erfinder: Scharf, Rolf  
Knippratherstrasse 27  
D-4019 Monheim(DE)

(72) Erfinder: Schlüssler, Hans-Jochaim, Dr.  
Am Mühlenbusch 43  
D-5657 Haan(DE)

(54) Verwendung von Polyglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln.

(57) Polyethylenglykolether der Formel I,



A2  
815 815

EP 0 124

in der R<sup>1</sup> einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder  
Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> einen Alkylrest  
mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl von 7 bis 12  
bedeutet, werden als schaumdrückende Zusätze für  
schaumarme Reinigungsmittel eingesetzt.

0124815

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente  
Dr. Gla/Pr

Düsseldorf, den 6.6.1984  
Henkelstraße 67

Patentanmeldung D 6859 EP

Anm.-Nr. 84 104 534.7

"Verwendung von Polyglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln"

Die Erfindung betrifft die Verwendung von endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln.

Für die Verwendung in Gewerbe und Industrie bestimmte wässrige Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Reinigung von Metall-, Glas- und Keramik und Kunststoffoberflächen enthalten in der Regel Substanzen, die in der 10 Lage sind, einer unerwünschten Schaumentwicklung entgegenzuwirken. Der Einsatz von schaumdrückenden Zusätzen ist in den meisten Fällen dadurch bedingt, daß die von den Substraten abgelösten und in den Reinigungsbädern sich ansammelnden Verunreinigungen als Schaumbildner wirken. 15 Daneben kann die Verwendung von Antischaummitteln auch aufgrund der Tatsache erforderlich sein, daß die Reinigungsmittel selbst Bestandteile enthalten, die unter den vorgegebenen Arbeitsbedingungen zu unerwünschter Schaumbildung Anlass geben, beispielsweise Aniontenside oder bei 20 Arbeitstemperatur schäumende nichtionische Tenside.

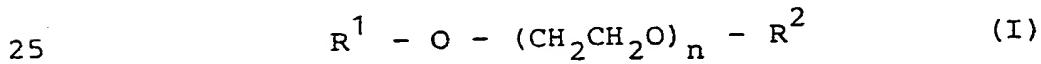
Als schaumdrückende Zusätze werden seit langem Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an organische Verbindungen, die - vorzugsweise mehrere - reaktive Wasserstoffatome im Molekül besitzen, mit gutem Erfolg eingesetzt. Hier haben sich insbesondere Anlagerungsprodukte von Propylenoxid an aliphatische Polyalkohole (siehe DE-PS 1 280 455 und DE-PS 1 621 592) und an aliphatische Polyamine (siehe DE-PS 1 289 597 und DE-PS 1 621 593) sowie Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und Propylen-

...

- oxid an aliphatische Polyamine, insbesondere Ethylen-diamin (siehe DE-PS 1 944 569), in der Praxis bewährt. Diese Alkylenoxidanlagerungsprodukte besitzen neben einer guten schaumdrückenden Wirkung auch die für die
- 5 Anwendung in gewerblichen und industriellen Reinigungsmitteln zumeist erforderliche Alkalistabilität. Doe Verbindungen dieser Klasse sind jedoch nicht hinreichend biologisch abbaubar, um den geltenden gesetzlichen Vorschriften (RVO zum Waschmittelgesetz) zu genügen.
- 10 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, schaumdrückende Substanzen aufzufinden, deren anwendungstechnische Eigenschaften denen der Mittel des bekannten Standes der Technik zumindest gleichkommen und die darüber hinaus auch noch die geforderte biologische
- 15 Abbaubarkeit besitzen. Die Lösung dieser Aufgabe geht von der Erkenntnis aus, daß bestimmte, im folgenden definierte, endgruppenverschlossene Anlagerungsprodukte des Ethylenoxids an längerkettige aliphatische Alkohole in der Lage sind, die gestellten Anforderungen, sowohl
- 20 im Hinblick auf die anwendungstechnische Brauchbarkeit als auch im Hinblick auf die biologische Abbaubarkeit, zu erfüllen.

¶

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Polyethylenlykolethern der Formel I,



in der  $R^1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $n$  eine Zahl von 7 bis 12 bedeutet, als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.

...

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Polyglykolether der Formel I können die Fettalkohole n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, n-Octadecen-9,10-ol (Oleylalkohol) und Oxoalkohole der genannten Kohlenstoffzahl einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

- 5 Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Alkylpolyethylen glykolether setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend beschriebenen Fettalkohole mit Ethylen-  
10 oxid im Molverhältnis von 1 : 7 bis 1 : 12 um und ver-  
ethert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylen-  
oxid erfolgt dabei unter den bekannten Alkoxylierungs-  
bedingungen, vorzugsweise in Gegenwart von geeigneten  
15 alkalischen Katalysatoren. Die Veretherung der freien Hydroxylgruppen wird bevorzugt unter den bekannten Be-  
dingungen der Williamsonschen Ethersynthese mit gerad-  
kettigen oder verzweigten C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylhalogeniden durch-  
geführt, beispielsweise mit n-Butyliodid, sec.-Butyl-  
20 bromid, tert.-Butylchlorid, Amylchlorid, tert.-Amylbromid,  
n-Hexylchlorid, n-Heptylbromid und n-Octylchlorid. Dabei kann es zweckmäßig sein, Alkylhalogenid und Alkali im stöchiometrischen Überschuß, beispielsweise von 100 bis 200 %, über die zu verethernden Hydroxylgruppen einzusetzen.  
25 Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylen glykolether nach den gesetzlichen Bestimmungsmethoden liegt bei über 80 % BiAS-Abnahme.
- In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung werden  
30 Polyglykolether der Formel I eingesetzt, in der n eine Zahl von 8 bis 10 bedeutet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Verbindungen der Formel I, in der R<sup>2</sup> = n-Butyl und n = 9 ist.
- ...

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Polyglykolether der Formel I in Kombination mit Polyethylenglykolethern eingesetzt, wie sie durch Anlagerung von 4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an 1 Gewichtsteil 5 Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl im Bereich von 900 bis 1200 und anschließende Veretherung der freien Hydroxylgruppen mit Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Kohlenstoff-atomen erhältlich sind.

Das Ausgangsmaterial für die Herstellung der endgruppenverschlossenen Polyglycerinpolyglykolether fällt bei der 10 großtechnischen Glycerinherstellung als Destillationsrückstand an. Es handelt sich dabei um Gemische aus höhermolekularen Kondensationsprodukten des Glycerins, bevorzugt aus solchen mit 2 bis 10 Glycerinresten im 15 Molekül. Diese Polyglycerine sind durch ihre Hydroxylzahl charakterisiert, die in der Regel zwischen 900 und 1200 liegt. Entsprechende Polyglycerine können auch auf synthetischem Weg erhalten werden, beispielsweise durch längeres Erhitzen von Glycerin auf 220 bis 240 °C 20 in Gegenwart von Ätzalkali, vorzugsweise in Schutzgasatmosphäre, und Abdestillieren des bei der Kondensation gebildeten Wassers. ;

Zur Herstellung der endgruppenverschlossenen Polyglycerin-polyglykolether setzt man zweckmäßigerweise die vorstehend 25 beschriebenen Polyglycerine mit Ethylenoxid im Gewichtsverhältnis von 1 : 4 bis 1 : 20 um und vererthert anschließend die im erhaltenen Reaktionsprodukt vorhandenen Hydroxylgruppen. Die Umsetzung mit Ethylenoxid und die 30 Veretherung der Hydroxylgruppen mit Alkylhalogeniden erfolgt dabei, in Analogie zu der weiter oben beschriebenen Herstellung der endgruppenverschlossenen Fettalkoholpoly-ethylenglykolether.

...

- 5 -

Es wurde festgestellt, daß Gemische aus den Polyglykol-  
ethern der Formel I und den oben definierten endgruppen-  
verschlossenen Polyglycerinpolyglykolethern im Gewichts-  
verhältnis von 1 : 1 bis 9 : 1, vorzugsweise von 2,3 : 1  
bis 9 : 1 sich durch eine unerwartet starke schaumdrücken-  
de Wirkung auszeichnen. Diese Gemische erfüllen ebenfalls  
die gesetzlichen Anforderungen an die biologische Abbau-  
barkeit.

Die generelle Verwendung der genannten Polyglycerinpoly-  
glykolalkylether als schaumdrückende Zusätze in schwach-  
schäumenden Reinigungsmitteln ist Gegenstand einer  
10 Patentanmeldung vom gleichen Tage und nicht Gegenstand  
der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenver-  
schlossenen Polyglykolether der Formel I und die hier  
15 in Betracht kommenden Polyglycerinpolyglykolalkylether  
zeichnen sich durch ihre Alkali- und Säurestabilität aus.  
Die schaumverhindernde Wirkung der Verbindungen der  
Formel I in alkalischen bis schwach sauren Reinigungs-  
flotten ist zumindest ebenso gut wie die von vergleich-  
20 baren bekannten Schauminhibitoren. Die beschriebenen  
Gemische aus Verbindungen der Formel I und endgruppen-  
verschlossenen Polyglycerinethylenglykolethern sind den  
bekannten Schauminhibitoren überlegen.

Die Reinigungsmittel, in denen die endgruppenverschlossenen  
25 Polyglykolether erfindungsgemäß zur Anwendung kommen,  
können die in solchen Mitteln üblichen Bestandteile, wie  
Netzmittel, Gerüstsubstanzen und Komplexbildner, Alkalien  
oder Säuren, Korrosionsinhibitoren und gegebenenfalls  
auch antimikrobielle Wirkstoffe und/oder organische  
30 Lösungsmittel enthalten. Als Netzmittel kommen nicht-

...

- 6 -

ionogene oberflächenaktive Substanzen, wie Polyglykolether, die durch Anlagerung von Ethylenoxid an Alkohole, insbesondere Fettalkohole, Alkylphenole, Fettamine und Carbonsäureamide erhalten werden, und anionenaktive Netzmittel, 5 wie Alkalimetall-, Amin- und Alkylolaminsalze von Fettsäuren, Alkylschwefelsäuren, Alkylsulfonsäuren und Alkylbenzolsulfonsäuren in Betracht. An Gerüstsubstanzen und Komplexbildnern können die Reinigungsmittel vor allem Alkalimetallorthophosphate-, -polymerphosphate, -silikate, 10 -borate, -carbonate, -polyacrylate und -glukonate sowie Zitronensäure, Nitriloessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, 1-Hydroxyalkan-1,1-diphosphonsäuren, Aminotri(methylenphosphonsäure) und Ethylendiamintetra-(methylenphosphonsäure), Phosphonoalkanpolycarbonsäuren wie z. B. 15 Phosphonobutantricarbonsäure und Alkalimetallsalze dieser Säuren enthalten. Hochalkalische Reinigungsmittel, insbesondere solche für die Flaschenreinigung, enthalten beträchtliche Mengen Ätzalkali in Form von Natrium- und Kaliumhydroxid. Wenn besondere Reinigungseffekte gewünscht 20 werden, können die Reinigungsmittel organische Lösungsmittel, beispielsweise Alkohole, Benzinfaktionen und chlorierte Kohlenwasserstoffe, und freie Alkyloamine enthalten.

Unter Reinigungsmittel werden im Zusammenhang mit der 25 Erfindung einmal die zur direkten Anwendung auf die zu reinigenden Substrate bestimmten wässrigen Lösungen verstanden. Daneben umfaßt der Begriff Reinigungsmittel auch die zur Herstellung der Anwendungslösungen bestimmten Konzentrate und festen Mischungen.

30 Die gebrauchsfertigen Lösungen können schwach sauer bis stark alkalisch sein.

...  
...

0124815

Patentanmeldung D 6859 EP  
Anm.-Nr. 84 104 534.7

HENKEL KGaA  
ZR-FE/Patente

- 6a -

Die erfindungsgemäß zu verwendenden endgruppenverschlossenen Polyglykolether werden den Reinigungsmitteln in solchen Mengen zugesetzt, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm, ausmacht.

- 7 -

BeispieleHerstellung der endgruppenverschlossenen Alkylpolyglykolether

676 g (1 Mol) Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an n-Dodecanol, 185 g (2 Mol) n-Butylchlorid und 320 g 75-gewichtsprozentiger Natronlauge (6 Mol NaOH) wurden 4 Stunden lang bei 120°C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit 300 ml Wasser versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde solange mit Wasser von ca. 50°C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte. Durch Erhitzen auf 50°C im Wasserstrahlvakuum wurde nicht umgesetztes Butylchlorid und Wasser aus dem Reaktionsprodukt entfernt. Es wurden 680 g n-Dodecylethenglykolbutylether (n-Dodecanol + 10 EO + Butyl) erhalten. Die Hydroxylzahl des Produktes betrug 3,5.

In analoger Weise wurde eine Reihe von weiteren endgruppenverschlossenen Alkylpolyethylenglykolethern hergestellt. Diese Substanzen und das vorstehend beschriebene Produkt sind in der Tabelle I zusammen mit ihren Trübungspunkten in Wasser oder 1-gewichtsprozentigen NaOH-Lösung wiedergegeben.

Tabelle IEndgruppenverschlossene Alkylpolyethylenglykolether

Produkt	Zusammensetzung	Tp(H <sub>2</sub> O) °C	Tp(NaOH) °C
A	n-Dodecanol+9EO+ n-Butyl	-	16
B	n-Dodecanol+10EO+ n-Butyl	32	24
C	C <sub>8-14</sub> -Fettalkohol+9EO+ n-Butyl	-	16
D	C <sub>8-14</sub> -Fettalkohol+11EO+ n-Hexyl	5	< 5
E	C <sub>8-18</sub> -Fettalkohol+10EO+ n-Butyl	-	20
F	C <sub>12-18</sub> -Fettalkohol+10EO+n-Butyl	-	21

+) gemessen in 1-gewichtsprozentiger NaOH-Lösung

...

Herstellung der endgruppenverschlossenen Polyglycerinpolyethylen-glykolether

In einem Hubrührautoklaven wurden 137 g Polyglycerin (Hydroxylzahl 961) in Gegenwart von 3 g Natriummethylat mit 1176 g Ethylenoxid (Gewichtsverhältnis 1 : 8,6) bei 180°C und 10 bar umgesetzt. Es wurden 1313 g Polyglycerinethylenglykolether mit einer Hydroxylzahl von 113 erhalten.

350 g des erhaltenen Produkts, 171 g n-Hexylchlorid und 228 g 75-gewichtsprozentige Natriumhydroxidlösung wurden 4 Stunden lang bei 120°C gerührt. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch wurde die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde so lange mit Wasser von 50°C gewaschen, bis die Waschflüssigkeit neutral reagierte. Nicht umgesetztes Hexylchlorid und Wasser wurden aus dem Reaktionsgemisch durch Erhitzen auf 150°C im Wasserstrahlvakuum entfernt. Es wurden 281,5 g Polyglycerinpolyethylenglykolhexylether (1 GT Polyglycerin + 8,6 GT EO + Butyl) erhalten. Die Hydroxylzahl des Produktes betrug 3,5.

In analoger Weise wurden weitere endgruppenverschlossene Polyglycerin-polyethylenglykolether hergestellt. Diese Substanzen und das vorstehend beschriebene Produkt sind in der Tabelle II zusammen mit ihren Trübungspunkten in Wasser oder 1-gewichtsprozentiger NaOH-Lösung wiedergegeben.

- 9 -

Tabelle II

## Endgruppenverschlossene Polyglycerinpolyethylenlykolether

Produkt	Zusammensetzung (PG=Polyglycerin; EO=Ethylenoxid)	Tp(H <sub>2</sub> O) °C	Tp(NaOH) <sup>+</sup> °C
5	G 1 GT PG + 4,3 GT EO + n-Butyl	-	21
	H 1 GT PG + 5,0 GT EO + n-Butyl	-	28
	I 1 GT PG + 5,7 GT EO + n-Butyl	-	40
	J 1 GT PG + 5,7 GT EO + n-Hexyl	5	-
	K 1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Butyl	-	45
	L 1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Hexyl	15	-
	M 1 GT PG + 8,6 GT EO + n-Octyl	-	5
	N 1 GT PG + 13,0 GT EO + n-Hexyl	20-31	-

<sup>+</sup>)gemessen in 1-gewichtsprozentiger NaOH-Lösung.

6

Beispiel 1

15 Prüfung der Antischaumwirkung erfolgte mit Testlösungen, die 1 Gewichtsprozent Natriumhydroxid und 0,03 Gewichtsprozent (300 ppm) Entschäumer enthielten. Diese Lösungen wurden im Verlauf der Tests in Sprüngen von jeweils 100 ppm steigende Mengen von Triethanolamin-tetrapropylbenzolsulfonat als Testschaumer zugesetzt. Als Entschäumer wurden die Produkte A bis F und die Gemische

20

O) 9 Gewichtsteile A  
1 Gewichtsteil K

P) 9 Gewichtsteile A  
1 Gewichtsteil M

...

- 10 -

Q) 4 Gewichtsteile A

1 Gewichtsteil L

geprüft. Als Vergleichssubstanz wurde

R) Ethylen diamin + 30 EO + 30 PO

5 (PO = Propylenoxid) eingesetzt.

Jeweils 200 ml der Testlösungen wurden bei 65°C in der Schaumschlagapparatur nach DIN 53 902 geprüft. Das Schaumvolumen in ml wurde jeweils 5 Sekunden nach einer Serie von 100 Schlägen in 100 Sekunden abgelesen. Für jede Testschäumerkonzentration wurde ein Durchschnittswert aus 5 Einzelmessungen ermittelt. Aus den erhaltenen Ergebnissen ist in der zweiten Spalte der nachstehenden Tabelle 1 jeweils das Schaumvolumen angegeben, das bei einer Testschäumerkonzentration von 1200 ppm beobachtet wurde. Als zweiter repräsentativer Meßwert ist in der dritten Spalte der Tabelle III die Testschäumerkonzentration angegeben, bei der zum ersten Mal ein Schaumvolumen über 200 ml gemessen wurde.

Tabelle III

Entschäumer	ml Schaum bei 1200 ppm Testschäumer	ppm Testschäumer bei >200 ml Schaum
A	40	2000
B	50	1800
C	50	1800
D	60	1600
E	60	1600
F	35	2000
O	40	2000
P	30	2400
Q	40	2800
R (Vergleich)	40	1800

Beispiel 2

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges festes Flaschenreinigungsmittel folgender Zusammensetzung (GT = Gewichtsteile) hergestellt:

- 5        80 GT Ätznatron  
          12 GT Natriumtripolyphosphat  
          5 GT Natriumsilikat (Molverhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 3,35$ )  
          3 GT Produkt B

10      Mit einer 1-gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden Milchflaschen bei  $80^\circ\text{C}$  in einer handelsüblichen Flaschenreinigungsanlage mit einer Laugenzone und einer Stundenleistung von 18 000 Flaschen gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

Beispiel 3

- 15      Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges festes Wirkstoffgemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

- 80 GT Natriumtripolyphosphat  
      20 GT Produkt D

20      In einer Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugenzonen und einer Stundenleistung von 80 000 Flaschen wurden bei  $85^\circ\text{C}$  Bierflaschen gereinigt. Die Bierflaschen waren mit Papieretiketten unter Verwendung eines Kaseinleims etikettiert, der sonst zu starkem Schäumen in den Tauchbädern führt. Wurde als Reinigungslösung 1,5-gewichtsprozentige Natronlauge eingesetzt, die 0,15 Gewichtsprozent des oben beschriebenen Wirkstoffgemisches enthielt, so konnte die Anlage ohne störende Schaumentwicklung betrieben werden.

...

Beispiel 4

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein lagerbeständiges Wirkstoffgemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

- 40 GT Na-Ethylendiamintetraacetat  
5 20 GT Natriumtripolyphosphat  
30 GT Natriumglukonat  
10 GT Produkt F

In einer handelsüblichen Flaschenreinigungsanlage mit zwei getrennten Laugenzonen und einer Stundenleistung von 24 000 Flaschen wurden 10 Weinflaschen bei 85°C gereinigt. Als Reinigungslösung wurde 1,5-gewichtsprozentige Natronlauge verwendet, der 0,5 Gewichtsprozent des oben beschriebenen Konzentrates zugesetzt worden waren. Die Reinigung verlief ohne störende Schaumentwicklung. Die durchgesetzten Flaschen waren einwandfrei gereinigt.

15 Beispiel 5

Durch Auflösen der Komponenten in Phosphorsäure wurde ein Reinigungsmittelkonzentrat der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 5 GT Aminotri-(methylenphosphonsäure)  
10 GT 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure  
20 5 GT Phosphonobutantricarbonäure  
27 GT Produkt A  
3 GT Produkt M  
10 GT Ethanol  
40 GT Phosphorsäure, 75 Gewichtsprozent

25 In einer konventionellen Flaschenreinigungsanlage mit drei Laugebädern wurden Mineralwasserflaschen bei 80°C gereinigt. Als Reinigungslösung diente eine 2-gewichtsprozentige Natronlauge, der 0,1 Gewichtsprozent des oben beschriebenen Konzentrats zugesetzt worden war. Die Reinigung verlief ohne störende Schaumentwicklung. Die durchgesetzten 30 Flaschen waren einwandfrei gereinigt.

- 13 -

Beispiel 6

Für die Reinigung von metallischen Oberflächen im Spritzverfahren wurde ein lagerstables Reinigungsmittel der nachstehenden Zusammensetzung durch mechanisches Vermischen der Komponenten hergestellt:

- 5        80 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat  
       16 GT Natriumtripolyphosphat  
       4 GT Kokosamin + 12 EO  
       1 GT Produkt A

10      Die Schaumbildung und der Schaumzufall einer 2-gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungsmittels wurde nach DIN 53 902 bei 60°C im Vergleich zu einem Mittel ohne Zusatz von Produkt A, jedoch sonst gleicher Zusammensetzung geprüft. Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV

15

Reinigungsmittel	ml Schaum nach min.			
	0	1	2	10
Vergleich	530	140	0	0
erfindungsgemäß	170	15	0	0

Beispiel 7

Durch mechanisches Vermischen der Komponenten wurde ein Tauchentfettungsmittel für metallische Wirkstoffe folgender Zusammensetzung hergestellt:

...

40 GT Natriummetasilikat-Pentahydrat  
35 GT Natriumcarbonat  
20 GT Natriumtripolyphosphat  
2,5 GT Natriumalkylbenzolsulfonat  
5 2,5 GT Nonylphenol + 14 EO  
4,5 GT Produkt D  
0,5 GT Produkt J

Mit einer 4-gewichtsprozentigen Lösung dieses Reinigungsmittels wurden fettverschmutzte Formteile aus Stahl bei 60°C im Tauchverfahren 10 gereinigt. Die Entfettungswirkung war sehr gut; es wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

#### Beispiel 8

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metallocberflächen mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

30 GT Natriumcaprylat  
10 GT Borax  
14 GT Natriumtripolyphosphat  
10 GT Triethanolamin  
20 2 GT Monoethanolamin  
6 GT Produkt C  
78 GT Wasser

Mit einer 1,5-gewichtsprozentigen Lösung des Reinigungsmittels (pH-Wert 8,5) wurden Eisenoberflächen bei 50 - 55°C im Spritzverfahren gereinigt. Bei guter Reinigungswirkung trat keine störende Schaumentwicklung auf.

- 15 -

Beispiel 9

Durch Auflösen der Komponenten in Wasser wurde ein lagerstabiles Konzentrat für die Reinigung von Metallocberflächen mit folgender Zusammensetzung erhalten:

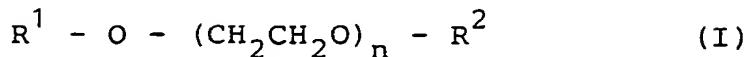
5        25 GT Diethanolaminsalz der Isononsäure  
20 GT Diethanolamin  
1 GT Benztriazol  
4 GT Produkt C  
50 GT Wasser

10

Eine 1-gewichtsprozentige Lösung dieses Reinigungsmittels würde bei 50 - 55°C zur Spritzreinigung von Graugußteilen eingesetzt. Bei guter Reinigungswirkung wurde keine störende Schaumentwicklung beobachtet.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von Polyethylenglykolethern der Formel I,



in der  $R^1$  einen geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R^2$  einen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und  $n$  eine Zahl von 7 bis 12 bedeutet, als schaumdrückende Zusätze für schaumarme Reinigungsmittel.

2. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I  $n$  eine Zahl von 8 bis 10 bedeutet.
3. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel I  $R^2 = n\text{-Butyl}$  und  $n = 9$  ist.
4. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische aus Polyethylenglykolethern der Formel I und Polyethylenglykolethern, wie sie durch Anlagerung von 4 bis 20 Gewichtsteilen Ethylenoxid an 1 Gewichtsteil Polyglycerin mit einer Hydroxylzahl von 900 bis 1200 und anschließende Veretherung der freien Hydroxylgruppen mit Alkylhalogeniden mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen erhältlich sind, im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 9 : 1, vorzugsweise 2,3 : 1 bis 9 : 1, als schaumdrückende Zusätze eingesetzt.
5. Verwendung von Polyethylenglykolethern nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die endgruppenverschlossenen Polyglykolether in solchen Mengen eingesetzt werden, daß ihre Konzentration in den gebrauchsfertigen Lösungen 10 bis 2500 ppm, vorzugsweise 50 bis 500 ppm ausmacht.